

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 3 日
Date of Application:

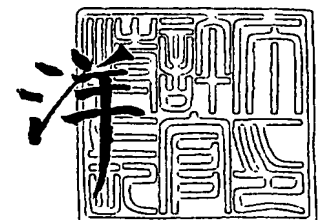
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 6 1 0 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 6 1 0 7]

出 願 人 三 菱 製 紙 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 02P3148-01
【提出日】 平成16年 2月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
 【氏名】 渡邊 宏明
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
 【氏名】 鹿嶋 卓
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
 【氏名】 横田 泰朗
【特許出願人】
 【識別番号】 000005980
 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社
 【代表者】 佐藤 健
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 49224
 【出願日】 平成15年 2月26日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005289
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

支持体の少なくとも片面にインク受理層、光沢発現層の各塗液を順次、塗工・乾燥して形成されるインクジェット記録材料において、該インク受理層に含有する無機粒子の総体積の 50 体積%以上が粒子径 $1.2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であり、かつ該光沢発現層が少なくとも無機超微粒子、親水性バインダーおよびホウ酸またはホウ酸塩を含有し、かつ該光沢発現層の乾燥塗工量が該インク受理層の乾燥塗工量の 20 質量%以上 120 質量%以下であることを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項 2】

該無機粒子において JIS-K5101 により表される吸油量が $160\text{ml}/100\text{g}$ 以上 $320\text{ml}/100\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録材料。

【請求項 3】

該インク受理層塗液の pH が 8 以上 11 以下であり、該光沢発現層塗液の pH が 3 以上 5 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインクジェット記録材料。

【請求項 4】

該無機超微粒子がアルミナ水和物であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか一項記載のインクジェット記録材料。

【請求項 5】

該光沢発現層に塩基性ポリ水酸化アルミニウムを含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項記載のインクジェット記録材料。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 インクジェット記録材料****【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクジェット記録材料に関するものであり、特に顔料インクに適したインクジェット記録材料に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、インクジェットプリンターやプロッターの目ざましい進歩により、フルカラーでしかも高精細な画像が容易に得られるようになってきた。

【0003】

インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の記録材料に付着させ、画像・文字等の記録を行うものである。インクジェットプリンターやプロッターはコンピューターにより作成した文字や各種図形等の画像情報のハードコピー作成装置として、種々の用途に於いて近年急速に普及している。特に多色インクジェット方式により形成されるカラー画像は製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較しても遜色のない記録を得ることが可能であり、更に作成部数が少ない用途に於いては、印刷技術や写真技術によるよりも安価で済むことから広く応用されつつある。

【0004】

さらに、用途の多様化に伴い、大判のポスターやPOPアート、製図用途に使用されることが多くなってきている。これら用途ではインクジェットの高鮮鋭性を活かす、色彩性も優れていることから、良好な画像を得ることが可能であり、宣伝効果が大きいものとなる。これらへの適用はパーソナルコンピュータレベルで、鮮鋭性や色彩性といった画像再現性や色再現性に優れた画像を簡単に得ることが可能であるためであり、インクジェット記録材料を多用する理由ともなっている。

【0005】

これらインクジェット記録装置の高性能化や用途の多様化により、インクジェット記録に対するニーズは高まっており、その結果記録装置或いはインクジェット記録材料に求められる特性も要求もかなり高度になってきている。例えば、大判ポスターやPOPアート、また写真画像を出力する用途の場合、その用途が屋内外の展示や個人の記録保存といったものであるため、従来以上に画像の耐候性、画像保存性が求められるようになってきている。このような要望に対し、インクおよびインクジェット記録材料の改良が進んでおり、従来よりはかなり良好な保存性が得られるようになってきている。しかしながら、特に耐光性に関しては未だ銀塩写真のレベルには到達しておらず、要求が満たされていないのが現状である。

【0006】

このような要求を満たすために、最近では顔料タイプのインクが使用されるようになってきている。顔料インクは光劣化も少なく、水によって再溶解しないため、染料タイプのインクよりも耐候性、画像保存性が向上することが知られている。しかし、インク中の色材顔料は染料と異なり溶媒に不溶であるため、インク中の色材顔料を安定に分散させる必要があり、インク中の色材顔料の比率を容易に上げられない。また、染料インクのように着色効率が高くなく、鮮明な発色を得にくい。

【0007】

そのため、インクジェット記録材料に対する要求も必然的に高まってきている。顔料インクの吸収性を向上させる方法として、支持体上に塗工するインク受理層を厚くすることが考えられる。この方法でインク吸収性は改善されるが、インクが原紙方向に深く浸透するため、発色性が低下する。前述したように顔料インクの場合、染料インクと比較して鮮明な発色を得にくいため、インクが深く浸透すると発色性は著しく低下してしまう。さらにインク受理層を有しないインクジェット記録材料ではさらにその低下は著しい。

【0008】

これらインクジェット記録材料は、良好なインクジェット記録性能を得る等の目的で、無機超微粒子を含有するインクジェット記録材料が提案され、一次粒子径が3 nm～30 nmである主として気相法による合成シリカを使用するインクジェット記録材料が開示されている（例えば、特許文献1、2参照）。

【0009】

また、非吸収性支持体上に無機超微粒子、ポリビニルアルコールおよびホウ酸またはその塩を含有させた塗層を設ける方法が提案されている（例えば、特許文献3～5参照）。この方法によれば、塗層の乾燥塗工量が少ない場合には、ひび割れを発生させずに塗層を得ることができるが、インクの吸収性が低く、インク吸収性を向上させるために厚い塗層を設けるには、塗液を室温以上に加温した後に塗工する、もしくは塗工後に冷却するなどして、塗液を支持体上でセットさせ、粘度増加剤と無機超微粒子やバインダーと強固な結合を形成させるため、乾燥を行わなければならないため、生産効率が低下するうえ、塗層を厚くしてもインク吸収性は満足のいくものではないことがある。

【0010】

インクの吸収性を向上させるために下層にシリカ多孔質層を設け、上層にアルミナまたはアルミナ水和物含有層を有するインクジェット記録材料や下層に吸収性顔料含有層、最表層に擬ベーマイトを配した記録材料が提案されている（例えば、特許文献6、7参照）。

【0011】

このような無機超微粒子を含有する光沢発現層の塗液をシリカ多孔質からなる下層上に塗工・乾燥する方法で形成する場合、光沢発現層中の無機超微粒子成分等が下層への落ち込みが発生するため、光沢発現層表面にひび割れが生じやすく、表面光沢が低下するとともに、インクジェット記録において染料インクを用いた場合は、ひび割れが多いためにインクの吸収性の向上が見られるが、染料インクに比べ発色性の低い顔料インクにおいては、そのひび割れに顔料インクが落ち込むことにより顔料インク特性が低下することがある。

【0012】

また、インクの発色性を向上させるために塩基性材料を含む下塗層を設け、その上にヒュームドアルミナからなる多孔質画像受容性層を有するインクジェット記録材料が提案されている（例えば、特許文献8参照）が、塩基性材料を含む下塗層がゼラチン等のポリマー成分のみであるため、多孔質画像受容層の塗工時にポリマー成分が多孔質画像受容層中の水分により膨潤し、多孔質画像受容層の乾燥時にひずみが生じるために多孔質画像受容層にひび割れが発生し、光沢の低下および顔料インク特性が低下する事がある。

【特許文献1】特開平10-203006号公報（第3-9頁）

【特許文献2】特開平8-174992号公報（第3-6頁）

【特許文献3】特開平7-76161号公報（第2-3頁）

【特許文献4】特開平10-193777号公報（第2-10頁）

【特許文献5】特開2002-2094号公報（第2-10頁）

【特許文献6】特開平6-55829号公報（第2-3頁）

【特許文献7】特開平7-89216号公報（第2-6頁）

【特許文献8】特開2002-331746号公報（第3-5頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の課題は、光沢発現層表面にひび割れを生じさせずに顔料インクの高い吸収性と発色性を兼ね備えたインクジェット記録材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、支持体の少なくとも片面にインク受理層、光沢発現層の各塗液を順次、塗工・乾燥して形成されるインクジェット記録材料において、該インク受理層に含有される無機粒子の総体積の50体積%以上が粒子径1.2

μm 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であり、かつ該光沢発現層が少なくとも無機超微粒子、親水性バインダーおよびホウ酸またはホウ酸塩を含有し、かつ光沢発現層の乾燥塗工量が該インク受理層の乾燥塗工量の20質量%以上120質量%以下であるインクジェット記録材料により解決した。

【0015】

該無機粒子においてJIS-K5101により測定される吸油量が $160\text{ml}/100\text{g}$ 以上 $320\text{ml}/100\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0016】

該インク受理層塗液のpHが8以上11以下であり、該光沢発現層塗液のpHが3以上5以下であることがより好ましい。

【0017】

さらに、好ましくは、該無機超微粒子は、アルミナ水和物である。

【0018】

特に該光沢発現層に塩基性ポリ水酸化アルミニウムを含有することが好ましい。

【発明の効果】

【0019】

本発明のインクジェット記録材料は、光沢発現層表面にひび割れが無く、表面光沢が高く、かつ顔料インクの吸収性と発色性を兼ね備える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明のインクジェット記録材料を詳細に説明する。

【0021】

本発明者らは、顔料インク適性を向上させる方法として、顔料インク中の溶媒と色材顔料とを分離し、顔料インク中の色材顔料を光沢発現層表面近傍に分布させ、溶媒分をインク受理層に浸透させることで、高い吸収性と発色性の改善が可能であると考えた。

【0022】

そこで本発明者らは光沢発現層表面のひび割れをなくし、顔料インク中の色材顔料成分と溶媒分を分離する手法を鋭意検討した結果、インク受理層に含有される無機粒子の総体積の50体積%以上が粒子径 $1.2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であり、かつ光沢発現層が少なくとも無機超微粒子、親水性バインダーおよびホウ酸またはホウ酸塩を含有し、かつ光沢発現層の乾燥塗工量がインク受理層の乾燥塗工量の20質量%以上120質量%以下にすることで、吸収性の高いインク受理層上にひび割れのない光沢発現層を設けることが可能となり、効果的に顔料インクを色剤顔料と溶媒分に分離し、分離した顔料インクの溶媒分をインク受理層に効率的に吸収させ、顔料インク中の色材顔料を光沢発現層表面近傍に分布させることにより、顔料インクの高い吸収性と発色性を兼ね備えたインクジェット記録材料を作製できることを見いだした。

【0023】

本発明でいう顔料インクとは、色材顔料、分散溶媒、その他の添加剤等からなる記録液体であり、特に限定されない。また、分散溶媒は、水および各種有機溶剤のいずれを用いたものでも良い。

【0024】

以下に本発明に係わるインク受理層について説明する。

【0025】

本発明において、体積%とは、インク受理層に含有される無機粒子の総体積に対する規定した範囲の粒子径の無機粒子の全体積の割合を表す。

【0026】

また、本発明における平均粒子径および体積%は、レーザー回折・散乱法を用いた粒度分布計により測定される粒度分布データから得られる。

【0027】

本発明においてインク受理層に含有される無機粒子は、該無機粒子の総体積の50体積

%以上の粒子が $1.2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である。インクの吸収性を保ちつつ、光沢発現層表面の光沢および発色性を向上させるにはインク受理層に含有される無機粒子の総体積の50体積%以上が $1.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であるとより好ましい。より好ましくは粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である無機粒子が、インク受理層に含有する無機粒子の総体積の65体積%以上である。この範囲にすることで光沢発現層の無機超微粒子等の下層への落ち込みを防ぐ事により光沢発現層表面に亀裂を発生させずにインク吸収性をより効率的に得ることができ、好ましい。

【0028】

該インク受理層に含有される無機顔料としては、好ましくはJIS-K5101で測定される吸油量が $160\text{ml}/100\text{g}$ 以上 $320\text{ml}/100\text{g}$ 以下、より好ましくは $170\text{ml}/100\text{g}$ 以上 $300\text{ml}/100\text{g}$ 以下、更に好ましくは $190\text{ml}/100\text{g}$ 以上 $280\text{ml}/100\text{g}$ 以下である。この範囲にすることで光沢発現層を塗布した際に、適度に光沢発現層塗液中の水分を吸収するため、光沢発現層塗液の濃度上昇による増粘効果が得られ、光沢発現層中の無機超微粒子等の下層への落ち込みを防ぐ事により光沢発現層表面に亀裂を発生を押さえられるため、光沢発現層の表面光沢が向上し好ましい。

【0029】

該インク受理層に含有される無機顔料において無機顔料の種類が異なる、あるいは平均二次粒子径、吸油量等の性状が異なる同種の無機粒子を2種以上使用する場合においても、混合した無機粒子の吸油量を上記範囲内にすることで光沢発現層表面に亀裂を発生させずにインク吸収性をより効率的に得ることができる。

【0030】

インク受理層に用いられる無機粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムなどの白色無機顔料などを用いることができる。上記の無機顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、多孔性非晶質合成シリカ、多孔性炭酸マグネシウムなどが挙げられ、特に細孔容積の大きい多孔性合成非晶質シリカが好ましい。

【0031】

本発明において、インク受理層の乾燥塗工量の範囲は $3\sim30\text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $5\sim20\text{g}/\text{m}^2$ であり、更に好ましくは $7\sim20\text{g}/\text{m}^2$ であり、インク受理層の乾燥塗工量をこの範囲にすることで光沢性を低下させずにインク吸収性をより効率的に得ることができ、好ましい。

【0032】

本発明において、インク受理層には、無機粒子の他、接着剤等、さらには顔料インクと染料インクを併用するインクジェット記録方式に適用する場合には上記の他、カチオン性化合物を含有することもできる。また、これらに添加剤として、染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、界面活性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤力増強剤、乾燥紙力増強剤などを適宜配合することもできる。

【0033】

本発明のインク受理層に用いられるバインダーとしては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉などの澱粉誘導体；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体；カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール、またはシリル変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体または共重合体などのアクリル系共

重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、あるいはこれらの各種共重合体のカルボキシ基などの官能基含有単量体による官能基変性共重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂などの水性接着剤、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの重合体または共重合体樹脂ラテックス、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂ラテックスが挙げられ、これらを1種以上使用できる。これらのバインダーのうち、接着力の点から、ポリビニルアルコール、またはシリル変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体が好ましい。

【0034】

本発明のインク受理層に使用されるバインダーの配合量としては、無機粒子の総和10質量部に対して、5～60質量部、好ましくは、10～50質量部である。

【0035】

次に本発明に係わる光沢発現層について説明する。

【0036】

本発明のインクジェット記録材料における無機超微粒子とは、平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子を言う、例えば、特開平1-97678号公報、同2-275510号公報、同3-281383号公報、同3-285814号公報、同3-285815号公報、同4-92183号公報、同4-267180号公報、同4-275917号公報などに開示されている擬ペーマイトゾルなどのアルミナ水和物、特開平8-72387号公報などに記載されている気相法アルミナ、特開昭60-219083号公報、同61-19389号公報、同61-188183号公報、同63-178074号公報、特開平5-51470号公報などに記載されているようなコロイダルシリカ、特公平4-19037号公報、特開昭62-286787号公報に記載されているようなシリカ／アルミナハイブリッドゾル、特開平10-119423号公報、特開平10-217601号公報に記載されているような、気相法シリカを高速ホモジナイザーで分散したようなシリカゾル、平均二次粒径500nm未満に粉碎した湿式シリカ、その他にもヘクタイト、モンモリロナイトなどのスメクタイト粘土（特開平7-81210号公報）、ジルコニアゾル、クロミアゾル、イットリアゾル、セリアゾル、酸化鉄ゾル、ジルコンゾル、酸化アルミニウムゾル、酸化アンチモンゾルなどを代表的なものとして挙げる事ができる。

【0037】

上記の無機超微粒子の中でも特にアルミナ水和物がより好ましい。アルミナ水和物を用いると、光沢発現層表面にひび割れがより起こり難くなると共に、顔料インクの色剤顔料と溶媒分の分離性能が向上することができる。

【0038】

本発明に用いられるアルミナ水和物は、下記の一般式により表すことができる。 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ アルミナ水和物は組成や結晶形態の違いにより、ジブサイト、バイアライト、ノルストランダイト、ペーマイト、ペーマイトゲル（擬ペーマイト）、ジアスポア、無定形非晶質等に分類される。中でも、上記の式中、 n の値が1である場合はペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が1を越え3未満である場合は擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が3以上では非晶質構造のアルミナ水和物を表す。特に、本発明に好ましいアルミナ水和物は、少なくとも n が1を越え3未満の擬ペーマイト構造のアルミナ水和物である。

【0039】

また、アルミナ水和物の分散液を安定化させるために、通常は種々の酸類が分散液に添加される。このような酸類としては、硝酸、塩酸、臭化水素酸、酢酸、蟻酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム等を挙げる事ができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

本発明に用いられるアルミナ水和物の形状は、平板状、繊維状、針状、球状、棒状等の

いずれでもよく、インク吸収性の観点から好ましい形状は平板状である。平板状のアルミナ水和物は、平均アスペクト比3～8であり、好ましくは平均アスペクト比が3～6である。アスペクト比は、粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で表される。ここで粒子の直径とは、アルミナ水和物を電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積に等しい円の直径を表す。

【0041】

本発明に用いられるアルミナ水和物は、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等公知の方法によって製造することができる。また、アルミナ水和物の粒子径、細孔径、細孔容積、比表面積等の物性は、析出温度、熱成温度、熱成時間、液のpH、液の濃度、共存化合物等の条件によって制御することができる。

【0042】

アルコキシドからアルミナ水和物を得る方法としては、特開昭57-88074号公報、同62-56321号公報、特開平4-275917号公報、同6-64918号公報、同7-10535号公報、同7-267633号公報、米国特許第2,656,321号明細書等にアルミニウムアルコキシドを加水分解する方法として開示されている。これらのアルミニウムアルコキシドとしてはイソプロポキシド、2-ブトキシド等が挙げられる。

【0043】

本発明で使用するアルミナ水和物において平均一次粒子径が3nm～25nmのアルミナ水和物が好ましい。特に好ましい平均一次粒子径は5nm～20nmのものである。またこれらが連結した平均二次粒子径としては、50nm～200nmにするのが好ましい。

【0044】

本発明の光沢発現層に用いられる親水性バインダーとしてはシラノール変性等の変性物を含むポリビニルアルコール、でんぷんおよびその変性物、ゼラチンおよびそれらの変性物、カゼイン、プルラン、アラビアゴム、カラヤゴム、アルブミン等の天然高分子樹脂またはこれらの誘導体、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のビニルポリマー、ポリエチレンイミン、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、無水マレイン酸またはその共重合体等を挙げられ、単独あるいは併用して用いることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、これらの親水性バインダーの配合量の総和は、無機超微粒子に対して、4～25質量%であることが好ましく、特に6～20質量%であることが好ましい。

【0045】

本発明の光沢発現層に用いられる、親水性バインダーとしては、接着力の点から、ポリビニルアルコール、またはシリル変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体が好ましい。アルミナ水和物との混合性、塗液粘度の調整、および成膜性等の点で重合度2000以上、ケン化度が88%以上96%未満のポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0046】

本発明において用いられるホウ酸としては、オルトホウ酸だけでなくメタホウ酸、次ホウ酸等が使用できる。ホウ酸塩はこれらの可溶性塩が好ましく、具体的には、 $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4BO_2 等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0047】

ホウ酸またはホウ酸塩の添加量は、 H_3BO_3 換算で親水性バインダーに対して1～15質量%、好ましくは3～10質量%である。

【0048】

本発明において、光沢発現層により顔料インク中の色剤顔料と溶媒分を分離を効率良く行うためには、光沢発現層の乾燥塗工量はインク受理層の乾燥塗工量の20質量%以上1

20質量%以下である。より好ましくは40質量%以上100質量%以下である。

【0049】

本発明において、顔料インク中の色剤顔料と溶媒分の分離性能を向上させるために、光沢発現層中に塩基性ポリ水酸化アルミニウムを添加すると好ましい。

【0050】

塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2又は3で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、などのような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0051】

$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ 、 $[Al(OH)_3]_nAlCl_3$ 、 $Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$ (m は $0 < m < 3n$ の関係を満たす整数とする)

【0052】

これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。

【0053】

本発明において、塩基性ポリ水酸化アルミニウムの光沢発現層中の含有量は、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ である。

【0054】

更に、本発明の光沢発現層には、その他の添加剤として、カチオン系染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、粘度安定剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤などを本発明の目的を害しない範囲で適宜添加することもできる。

【0055】

本発明において、インク受理層および光沢発現層は、インク受理層および光沢発現層の塗液を支持体上に塗工、乾燥して設ける。

【0056】

本発明において該インク受理層塗液のpHが8以上11以下であり、該光沢発現層塗液のpHが3以上5以下である。好ましくは、該インク受理層塗液のpHが8.5以上11以下であり、該光沢発現層塗液のpHが3以上4.5以下である。この範囲にすることで、インク受理層への光沢発現層中のバインダーや無機超微粒子の落ち込みが少なくなり、表面光沢が向上するため、好ましい。

【0057】

本発明において用いられるインク受理層塗液には、インク受理層塗液と適合するものである限り、いずれの塩基性材料でも使用する事ができ、インク受理層塗液の塗液に添加することで、インク受理層の塗液pHを適宜調整する。用いられる塩基性材料としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウムなどの水酸化物、炭酸ナトリウムなどの炭酸化合物、アミン化合物、アンモニアなどが挙げられる。

【0058】

本発明において用いられる光沢発現層塗液には、光沢発現層塗液と適合するものである限り、いずれの酸性材料でも使用する事ができ、光沢発現層塗液の塗液に添加することで、光沢発現層の塗液pHを適宜調整する。用いられる塩基性材料としては、例えば、硝酸、塩酸、臭化水素酸、酢酸、蟻酸、乳酸、クエン酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウムなどの無機酸や有機酸などを挙げることができる。

【0059】

本発明においてインク受理層および光沢発現層を設ける際に、塗工する方法は、特に限定されず、公知の塗工方法を用いることができる。例えば、エアナイフコーター、カーテンコーター、スライドリップコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロー

ルコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートデルブレードコーター、サイズプレスなどの各種装置により塗工することができる。

【0060】

本発明において、塗液塗工後に乾燥する方法は、特に限定されず、公知の乾燥方法を用いることができるが、特に熱風を吹きつける方法、赤外線を照射する方法など、加熱により乾燥する方法は、生産性が良く好ましく用いられる。

【0061】

本発明において、インク受理層または光沢発現層を塗工、乾燥後、平坦化をコントロールしたり表面光沢をさらに高めたりする目的で、カレンダー処理により、平滑化しても良い。その際のカレンダー処理装置としては、グロスカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダーなどが挙げられる。また、公知のキャストコート法を用いて光沢面を形成することができる。

【0062】

このように支持体上のインク受理層上に光沢発現層を設けたインクジェット記録材料のJIS-P8142で測定される75度鏡面光沢度は40%以上であることが好ましい。より好ましくは、50%以上である。

【0063】

本発明に用いる支持体は透明、半透明および不透明のいずれであっても良く、紙、各種不織布、織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、セラミック紙、ガラス板など、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0064】

本発明において支持体として用いる紙としては、LBKP、NBKPなどの化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGPなどの機械パルプ、DIPなどの古紙パルプなどの木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダーおよびサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤などの各種添加剤を1種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などの各種装置で製造された紙、更に紙に、澱粉、ポリビニルアルコールなどでのサイズプレスやアンカーコート層を設けた紙や、それらの上にコート層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙も含まれる。この様な紙および塗工紙に、そのまま本発明における塗層を設けても良いし、平坦化をコントロールする目的で、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を使用しても良い。

【0065】

以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例に於いて示す「部」および「%」は特に明示しない限り質量部および質量%を示す。

【0066】

実施例に用いた各インク受理層塗液において、インク受理層中に含まれる粒子径1.2 μm 以上15 μm 以下である無機粒子の総体積に占める割合はレーザー光回折・散乱法（マイクロトラック9320HRA、Leeds & Northrup社製）にて測定した。

【0067】

また、各インク受理層に用いた無機粒子の吸油量は、JIS-K5101の方法に従い測定した。

【0068】

<支持体1>

濾水度450mlCSFのLBKP70部、濾水度450mlCSFのNBKP30部から成る木材パルプ100部に、軽質炭酸カルシウム／重質炭酸カルシウム／タルクの比率が30／35／35の顔料5部、市販アルキルケテンダイマー0.1部、市販カチオン

系アクリルアミド 0.03 部、市販カチオン化澱粉 1.0 部、硫酸バンド 0.5 部を調成後、長網抄紙機を用いて坪量 105 g/m^2 で抄造し支持体 1 を得た。

【0069】

<支持体 2>

広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP、白色度 90%) と針葉樹晒サルファイトパルプ (NBSP、白色度 90%) の 1:1 混合物をカナディアン スタンダード フリーネスで 300 ml になるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ 0.5%、紙力増強剤としてポリアクリルアミドを対パルプ 1.0 質量%、カチオン化澱粉を対パルプ 2.0%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ 0.5% 添加し、水で希釈して 1% スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量 170 g/m^2 になるように抄造し、紙基体を作製し、さらに紙基体の表面 (インク受理層および光沢発現層が設けられる側) に、密度 0.918 g/cm^3 の低密度ポリエチレン 100% の樹脂に対して、5% の割合でアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を 320°C で熔融し、 200 m/分 で $20 \mu\text{m}$ の厚さになるように押し出しコーティングし、微粗面化処理したクーリングロールを用いて光沢度 60% の樹脂被覆し、支持体 2 を作成した。

【0070】

<インク受理層塗液 1>

合成非晶質シリカ (平均粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ 、吸油量 180 ml/100 g 、粒子径 $1.2 \sim 15 \mu\text{m}$ の無機粒子の割合: 50 体積%) 100 部をホモジナイザーを用いて水 400 部に分散し、これに 10% ポリビニルアルコール (完全鹸化、重合度 1700) 水溶液 250 部を混合し、固形分濃度 16.7%、pH 6.4 のインク受理層塗液 1 を調製した。

【0071】

<インク受理層塗液 2>

合成非晶質シリカ (平均粒子径 $1.5 \mu\text{m}$ 、吸油量 130 ml/100 g 、粒子径 $1.2 \sim 15 \mu\text{m}$ の無機粒子の割合: 98 体積%) 100 部をホモジナイザーを用いて水 400 部に分散し、これに 10% ポリビニルアルコール (完全鹸化、重合度 1700) 水溶液 250 部を混合し、固形分濃度 16.7%、pH 6.1 のインク受理層塗液 2 を調製した。

【0072】

<インク受理層塗液 3>

合成非晶質シリカ (平均粒子径 $4 \mu\text{m}$ 、吸油量 250 ml/100 g 、粒子径 $1.2 \sim 15 \mu\text{m}$ の無機粒子の割合: 100 体積%) 100 部をホモジナイザーを用いて水 400 部に分散し、これに 10% ポリビニルアルコール (完全鹸化、重合度 1700) 水溶液 250 部を混合し、固形分濃度 16.7%、pH 6.2 のインク受理層塗液 3 を調製した。

【0073】

<インク受理層塗液 4>

合成非晶質シリカ (平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ 、吸油量 200 ml/100 g 、粒子径 $1.2 \sim 15 \mu\text{m}$ の無機粒子の割合: 85 体積%) 100 部をホモジナイザーを用いて水 400 部に分散し、これに 10% ポリビニルアルコール (完全鹸化、重合度 1700) 水溶液 250 部を混合し、固形分濃度 16.7%、pH 5.9 のインク受理層塗液 4 を調製した。

【0074】

<インク受理層塗液 5>

合成非晶質シリカ (平均粒子径 $15 \mu\text{m}$ 、吸油量 240 ml/100 g 、粒子径 $1.2 \sim 15 \mu\text{m}$ の無機粒子の割合: 50 体積%) 100 部をホモジナイザーを用いて水 400 部に分散し、これに 10% ポリビニルアルコール (完全鹸化、重合度 1700) 水溶液 250 部を混合し、固形分濃度 16.7%、pH 6.0 のインク受理層塗液 5 を調製した。

【0075】

<インク受理層塗液 6>

合成非晶質シリカ（平均粒子径 $1.2\mu\text{m}$ 、吸油量 $180\text{ml}/100\text{g}$ ）50部と合成非晶質シリカ（平均粒子径 $15\mu\text{m}$ 、吸油量 $240\text{ml}/100\text{g}$ ）50部を混合し、粒子径 $1.2\sim 15\mu\text{m}$ の無機粒子の割合を無機粒子の総体積の55体積％に調整したものをホモジナイザーを用いて水400部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（完全鹸化、重合度1700）水溶液250部を混合し、固形分濃度16.7%、pH6.2のインク受理層塗液6を調製した。用いた合成非晶質シリカの混合物の吸油量は $205\text{ml}/100\text{g}$ であった。

【0076】

<インク受理層塗液7>

合成非晶質シリカ（平均粒子径 $4\mu\text{m}$ 、吸油量 $160\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径 $1.2\sim 15\mu\text{m}$ の無機粒子の割合：100体積％）100部をホモジナイザーを用いて水400部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（完全鹸化、重合度1700）水溶液250部を混合し、固形分濃度16.7%、pH5.8のインク受理層塗液7を調製した。

【0077】

<インク受理層塗液8>

合成非晶質シリカ（平均粒子径 $4\mu\text{m}$ 、吸油量 $340\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径 $1.2\sim 15\mu\text{m}$ の無機粒子の割合：100体積％）100部をホモジナイザーを用いて水400部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（完全鹸化、重合度1700）水溶液250部を混合し、固形分濃度16.7%、pH6.1のインク受理層塗液8を調製した。

【0078】

<インク受理層塗液9>

合成非晶質シリカ（平均粒子径 $4\mu\text{m}$ 、吸油量 $160\text{ml}/100\text{g}$ ）50部と合成非晶質シリカ（平均粒子径 $4\mu\text{m}$ 、吸油量 $340\text{ml}/100\text{g}$ ）50部を混合し、粒子径 $1.2\sim 15\mu\text{m}$ の無機粒子の割合を無機粒子の総体積の100体積％に調整したものをホモジナイザーを用いて水400部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（完全鹸化、重合度1700）水溶液250部を混合し、固形分濃度16.7%、pH6.1のインク受理層塗液9を調製した。なお、用いた合成非晶質シリカの混合物の吸油量は $250\text{ml}/100\text{g}$ であった。

【0079】

<インク受理層塗液10>

水酸化ナトリウム2部、合成非晶質シリカ（平均粒子径 $4\mu\text{m}$ 、吸油量 $250\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径 $1.2\sim 15\mu\text{m}$ の無機粒子の割合：100体積％）100部をホモジナイザーを用いて水400部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（完全鹸化、重合度1700）水溶液250部を混合し、固形分濃度16.9%、pH10.5のインク受理層塗液10を調製した。

【0080】

<インク受理層塗液11>

高白1級カオリン（平均粒子径 $1.6\mu\text{m}$ 、吸油量 $40\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径 $1.2\sim 15\mu\text{m}$ の無機粒子の割合：80体積％）100部、ポリアクリル酸ナトリウム0.1部をホモジナイザーを用いて水150部に分散し、これに8%酸化澱粉水溶液250部を混合し、固形分濃度24%、pH9.5のインク受理層塗液11を調製した。

【0081】

<インク受理層塗液12>

軽質炭酸カルシウム（平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 、吸油量 $85\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径 $1.2\sim 15\mu\text{m}$ の無機粒子の割合：65体積％）100部、ポリアクリル酸ナトリウム0.2部をホモジナイザーを用いて水100部に分散し、48%スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス固形分42部を混合し、固形分濃度49.7%、pH9.8のインク受理層塗液12を調製した。

【0082】

<インク受理層塗液13>

合成非晶質シリカ（平均粒子径 $0.8\ \mu\text{m}$ 、吸油量 $110\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径 $1.2\sim 15\ \mu\text{m}$ の無機粒子の割合：20体積%）100部をホモジナイザーを用いて水400部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（完全鹸化、重合度1700）水溶液250部を混合し、固形分濃度16.7%、pH5.9のインク受理層塗液13を調製した。

【0083】

<インク受理層塗液14>

合成非晶質シリカ（平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ 、吸油量 $230\text{ml}/100\text{g}$ 、粒子径 $1.2\sim 15\ \mu\text{m}$ の無機粒子の割合：30体積%）100部をホモジナイザーを用いて水400部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（完全鹸化、重合度1700）水溶液250部を混合し、固形分濃度16.7%、pH5.8のインク受理層塗液14を調製した。

【0084】

<アルミナ水和物の合成>

下記に光沢発現層に用いるアルミナ水和物の合成例を示す。使用した原材料はすべて市販品であり、精製は特に行わずそのまま使用した。

【0085】

イオン交換水1200g、イソプロピルアルコール900gを3Lの反応器に仕込み、 75°C に加熱した。アルミニウムイソプロポキシド408gを加え、 75°C で24時間、 95°C で4時間加水分解を行った。その後、酢酸24gを加え、 95°C にて40時間攪拌した後、固形分濃度が16%になるように濃縮し、白色のアルミナ水和物の分散液を得た。

【0086】

このゾルを室温で乾燥させ、X線回折を測定したところ、擬ペーマイト構造を示した。また、透過型電子顕微鏡で平均粒子径を測定したところ、約20nmであり、アスペクト比6の平板状擬ペーマイト構造のアルミナ水和物であった。また、窒素吸着脱離方法によってBET比表面積、平均細孔半径、細孔半径1nm~30nmの細孔容積、細孔半径2nm~10nmの細孔容積を測定したところ、それぞれ $136\text{m}^2/\text{g}$ 、5.8nm、 $0.54\text{ml}/\text{g}$ 、 $0.50\text{ml}/\text{g}$ であった。

【0087】

<光沢発現層塗液1>

上記の16%の超微粒子状アルミナ水和物の分散液を用いて、アルミナ水和物分散液625部、これに10%ポリビニルアルコール（鹸化度88%、重合度2400）水溶液60部、4%ホウ酸水溶液12.5部を混合し、固形分濃度15.3%、pH3.9の光沢発現層塗液1を調整した。

【0088】

<光沢発現層塗液2>

気相法シリカ（平均一次粒子径12nm、平均二次粒子径120nm、BET法による比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、分散度0.3）100部をホモジナイザーを用いて水480部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（鹸化度88%、重合度2400）水溶液200部、4%ホウ酸水溶液20部を混合し、固形分濃度15.1%、pH4.7の光沢発現層塗液2を調整した。

【0089】

<光沢発現層塗液3>

上記の16%の超微粒子状アルミナ水和物の分散液を用いて、アルミナ水和物分散液625部、これに10%ポリビニルアルコール（鹸化度88%、重合度2400）水溶液60部、4%ホウ酸水溶液12.5部、25%塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液20部を混合し、固形分濃度15.5%、pH3.5の光沢発現層塗液3を調整した。

【0090】

<光沢発現層塗液4>

上記の16%の超微粒子状アルミナ水和物の分散液を用いて、アルミナ水和物分散液625部、これに10%ポリビニルアルコール（鹸化度88%、重合度2400）水溶液60部を混合し、固形分濃度15.5%、pH3.9の光沢発現層塗液4を調整した。

【0091】

<光沢発現層塗液5>

気相法シリカ（平均一次粒子径12nm、平均二次粒子径120nm、BET法による比表面積300m²/g、分散度0.3）100部をホモジナイザーを用いて水500部に分散し、これに10%ポリビニルアルコール（鹸化度88%、重合度2400）水溶液200部、4%ホウ酸水溶液20部、25%塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液20部を混合し、固形分濃度15.0%、pH4.2の光沢発現層塗液5を調整した。

【0092】

<光沢発現層塗液6>

前記の16%の超微粒子状アルミナ水和物の分散液を用いて、アルミナ水和物分散液625部、48%スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス固形分41.7部を混合し、固形分濃度17.6%、pH4.1の光沢発現層塗液6を調整した。

【0093】

<光沢発現層塗液7>

40%コロイダルシリカ（平均一次粒子径80nm）に10%ポリビニルアルコール（鹸化度88%、重合度2400）水溶液200部、2%ホウ酸ナトリウム水溶液10部を混合し、固形分濃度34.7%、pH9.2の光沢発現層7を調整した。

【実施例1】

【0094】

上記で作製した支持体1の上にインク受理層塗液1を乾燥固形分12g/m²に成るように、エアナイフコーターで塗工、熱風により乾燥した。次いでそのインク受理層の上に光沢発現層塗液1をエアナイフコーターにて乾燥固形分9g/m²に成るように塗工、熱風により乾燥して設けた後、ソフトカレンダー処理を行い、実施例1のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例2】

【0095】

実施例1でインク受理層塗液1を用いる代わりにインク受理層塗液2を用いた以外は実施例1と同一条件で実施例2のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例3】

【0096】

実施例1でインク受理層塗液1を用いる代わりにインク受理層塗液3を用いた以外は実施例1と同一条件で実施例3のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例4】

【0097】

実施例1でインク受理層塗液1を用いる代わりにインク受理層塗液4を用いた以外は実施例1と同一条件で実施例4のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例5】

【0098】

実施例1でインク受理層塗液1を用いる代わりにインク受理層塗液5を用いた以外は実施例1と同一条件で実施例5のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例6】

【0099】

実施例1でインク受理層塗液1を用いる代わりにインク受理層塗液6を用いた以外は実施例1と同一条件で実施例6のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例7】

【0100】

実施例1でインク受理層塗液1を用いる代わりにインク受理層塗液7を用いた以外は実

施例 1 と同一条件で実施例 7 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 8】

【0101】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 8 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 8 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 9】

【0102】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 9 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 9 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 10】

【0103】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 10 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 10 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 11】

【0104】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 11 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 11 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 12】

【0105】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 12 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 12 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 13】

【0106】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 3 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 3 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 13 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 14】

【0107】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 9 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 3 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 14 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 15】

【0108】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 10 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 2 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 15 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 16】

【0109】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 10 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 3 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 16 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 17】

【0110】

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 12 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 3 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 17 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 18】

【0111】

実施例 16 で支持体 1 を用いる代わりに支持体 2 を用いた以外は実施例 16 と同一条件で実施例 18 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 19】**【0112】**

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 10 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 5 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 19 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 20】**【0113】**

実施例 16 のインク受理層 10 の乾燥固形分 12 g/m^2 を 17.5 g/m^2 にし、光沢発現層塗液 3 の乾燥固形分 9 g/m^2 を乾燥固形分 3.5 g/m^2 に変更した以外は実施例 16 と同一条件で実施例 20 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 21】**【0114】**

実施例 16 のインク受理層 10 の乾燥固形分 12 g/m^2 を乾燥固形分 9.5 g/m^2 に成るようにし、光沢発現層塗液 3 の乾燥固形分 9 g/m^2 を乾燥固形分 11.4 g/m^2 に変更した以外は実施例 16 と同一条件で実施例 21 のインクジェット記録材料を作製した。

【実施例 22】**【0115】**

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 10 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 7 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で実施例 22 のインクジェット記録材料を作製した。

【0116】**(比較例 1)**

上記で作製した支持体 1 の上にインク受理層塗液 10 を乾燥固形分 21 g/m^2 に成るように、エアナイフコーターで塗工、熱風により乾燥して設けた後、ソフトカレンダー処理を行い、比較例 1 のインクジェット記録材料を作製した。

【0117】**(比較例 2)**

上記で作製した支持体 1 の上に光沢発現層塗液 1 を乾燥固形分 21 g/m^2 に成るように、エアナイフコーターで塗工、熱風により乾燥して設けた後、ソフトカレンダー処理を行い、比較例 2 のインクジェット記録材料を作製した。

【0118】**(比較例 3)**

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 13 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で比較例 3 のインクジェット記録材料を作製した。

【0119】**(比較例 4)**

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 14 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で比較例 4 のインクジェット記録材料を作製した。

【0120】**(比較例 5)**

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 10 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 4 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で比較例 5 のインクジェット記録材料を作製した。

【0121】**(比較例 6)**

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 13 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 4 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で比較例 6 のインクジェット記録材料を作製した。

【0122】

(比較例 7)

実施例 1 でインク受理層塗液 1 を用いる代わりにインク受理層塗液 3 を用い、光沢発現層塗液 1 を用いる代わりに光沢発現層塗液 6 を用いた以外は実施例 1 と同一条件で比較例 7 のインクジェット記録材料を作製した。

【0123】

(比較例 8)

実施例 3 のインク受理層 3 の乾燥固形分 12 g/m^2 を乾燥固形分 18.5 g/m^2 に成るようにし、光沢発現層塗液 1 の乾燥固形分 9 g/m^2 を乾燥固形分 2.5 g/m^2 に変更した以外は実施例 3 と同一条件で比較例 8 のインクジェット記録材料を作製した。

【0124】

(比較例 9)

実施例 3 のインク受理層 3 の乾燥固形分 12 g/m^2 を乾燥固形分 8.4 g/m^2 に成るようにし、光沢発現層塗液 1 の乾燥固形分 9 g/m^2 を乾燥固形分 12.6 g/m^2 に変更した以外は実施例 3 と同一条件で比較例 9 のインクジェット記録材料を作製した。

【0125】

評価

実施例 1 ~ 22, 比較例 1 ~ 9 で作製したインクジェット記録材料にセイコーエプソン(株)製「MC-10000 (プリンタ設定: MC 光沢用紙、きれい)」を用いて画像を印刷し、光沢発現層表面のひび割れの有無、インク吸収性について評価を行った。評価に用いた画像は黒、シアン、マゼンタ、イエロー、ブルー、レッド、グリーン各色のベタ印字およびその中に白抜き文字を設けたパターンなどからなる。

【0126】

インク受理層中に含まれる粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下である無機粒子の無機粒子の総体積に占める割合(体積%)を表 1 の「無機顔料の総体積に占める割合(%)」に示した。

【0127】

光沢発現層表面のひび割れの有無は、作製したインクジェット記録材料の表面を目視で観察して評価した。「良」は全くひび割れが観察されない。「可」は極めて少数の細かいひび割れが観察される。「不可」はひび割れが多数発生している。結果を表 1 の「塗層のひび割れ」に示した。

【0128】

インク吸収性は、ベタ印字部分の均一性、隣り合ったベタ印字部の境界部や白抜き文字の鮮鋭性などを目視で観察して評価し、1 ~ 10 の数値で表した。1 は最もインクの吸収性が悪いことを表し、数値が大きくなるほどインクの吸収性が良好で、10 は最もインクの吸収性が良好なことを示す。結果を表 1 の「インク吸収性」に示した。

【0129】

インク発色性は、黒ベタ印字部分の濃度を濃度計(マクベス RD918)を用いて測定した。数値が高い方がインクの発色性が良好である。結果を表 1 の「インク発色性」に示した。

【0130】

<表面光沢>

表面光沢は JIS-Z8741 に従って 75 度鏡面光沢度を測定した。結果を表 1 の「表面光沢」に示した。

【0131】

【表 1】

	無機顔料の総体積 にしめる割合(%)	塗層の ひび割れ	インク 吸収性	インク 発色性	光沢値
実施例 1	50	良	5	2.03	52
実施例 2	98	良	6	2.03	51
実施例 3	100	良	8	2.02	54
実施例 4	85	可	7	1.94	48
実施例 5	50	可	8	1.92	42
実施例 6	55	可	7	1.88	48
実施例 7	100	良	6	2.01	51
実施例 8	100	可	7	1.98	49
実施例 9	100	良	8	2.05	54
実施例 10	100	良	9	2.10	60
実施例 11	80	良	6	1.88	50
実施例 12	65	良	6	1.87	48
実施例 13	100	良	9	2.10	55
実施例 14	100	良	9	2.12	52
実施例 15	100	良	10	2.01	42
実施例 16	100	良	10	2.15	61
実施例 17	65	良	7	1.96	46
実施例 18	100	良	6	2.16	64
実施例 19	100	良	10	2.05	45
実施例 20	100	良	7	1.98	42
実施例 21	100	良	8	2.15	60
実施例 22	100	可	7	1.91	45
比較例 1	100	良	10	1.48	4
比較例 2	インク受理層無し	不可	2	1.68	42
比較例 3	20	良	3	1.99	50
比較例 4	30	不可	5	1.71	31
比較例 5	100	不可	2	1.69	38
比較例 6	20	不可	3	1.72	41
比較例 7	100	不可	5	1.71	27
比較例 8	100	良	6	1.74	32
比較例 9	100	不可	6	1.8	52

【0132】

表 1 中、実施例 1～22 に示す様にインク受理層に含有される無機粒子の総体積の 50 体積%以上が粒子径 1.2 μm 以上 15 μm 以下であり、かつ光沢発現層が少なくとも無機超微粒子、親水性バインダーおよびホウ酸を含有する塗液を該光沢発現層の乾燥塗工量が該インク受理層の乾燥塗工量の 20 質量%以上 120 質量%以下になるように順次塗布、乾燥したインクジェット記録材料により、熱による乾燥を行っても光沢発現層表面にひび割れを生じさせずに顔料インクの吸収性と発色性を兼ね備えたインクジェット記録材料を得ることができた。また、無機粒子の吸油量が 160 ml/100 g～320 ml/100 g にすることにより吸収性が向上し、pH 8～11 のインク受理層と pH 3～5 の光沢発現層を用いることで表面光沢が向上し、さらに光沢発現層に塩基性ポリ水酸化アルミニウムを添加することで、更に顔料インク中の色剤顔料と溶媒分の分離性が向上し、より表面光沢、インク吸収性および発色性の良好なインクジェット記録材料を得ることができた。

【0133】

比較例 1 においてはインク受理層のみのため、発色性が十分に得られず、また比較例 2 において光沢発現層のみを用いた場合には、顔料インクの吸収性が不十分であり、塗層の

ひび割れが発生した。比較例 3 においては、インク受理層に含有される無機粒子の粒子径が小さいためインク吸収性が十分では無く、逆にインク受理層に粒子径が大きすぎる比較例 4 では、光沢発現層表面にひび割れが生じ、表面光沢および発色性が低下した。また、比較例 5、6 および 7 においては光沢発現層にホウ酸を含有していないため、ひび割れを防止することができなかった。本発明のインク受理層と光沢発現層の塗工量比率から外れる比較例 8、9 においては、光沢発現層表面にひび割れを生じさせずに顔料インクの吸収性と発色性の両方を兼ね備えることはできなかった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】光沢発現層表面にひび割れが無く、かつ顔料インクの発色性と吸収性を兼ね備えたインクジェット記録材料を提供すること。

【解決手段】支持体の少なくとも片面にインク受理層、光沢発現層を順次設けたインクジェット記録材料に於いて、該インク受理層に含有される無機粒子の総体積の50体積%以上が粒子径 $1.2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であり、かつ該光沢発現層が少なくとも無機超微粒子、親水性バインダーおよびホウ酸またはホウ酸塩を含有し、かつ該光沢発現層の乾燥塗工量が該インク受理層の乾燥塗工量の20質量%以上120質量%以下であるインクジェット記録材料。

【選択図】 なし

特願 2004-046107

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005980]

1. 変更年月日
[変更理由]

2000年11月 2日

住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
三菱製紙株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/012112

International filing date: 24 August 2004 (24.08.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-046107
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse